

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/11780 A1

(51) 国際特許分類: A61L 27/10, A61F 2/30
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06744
(22) 国際出願日: 2001 年 8 月 6 日 (06.08.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2000-239209 2000 年 8 月 7 日 (07.08.2000) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下
電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS,
LTD.) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048

番地 Osaka (JP). 株式会社 神戸製鋼所 (KOBE STEEL,
LTD.) [JP/JP]; 〒651-0072 兵庫県神戸市中央区脇浜町
1丁目3番18号 Hyogo (JP).

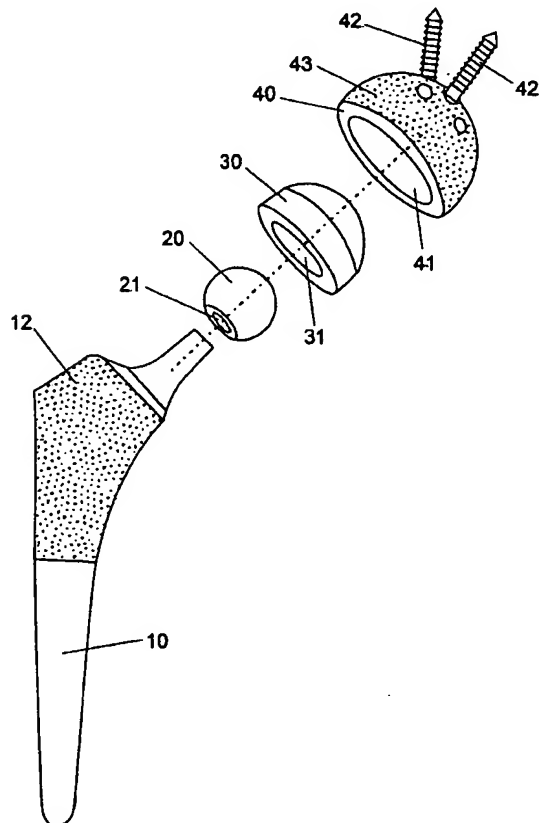
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 名和正弘 (NAWA,
Masahiro) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真
1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 松下富春
(MATSUSHITA, Tomiharu) [JP/JP]; 〒651-0072 兵庫県
神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号 株式会社 神戸製鋼
所内 Hyogo (JP). 金丸守賀 (KANAMARU, Moriyoshi)
[JP/JP]; 〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5
番5号 株式会社 神戸製鋼所内 Hyogo (JP). 中村孝志
(NAKAMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒615-0005 京都府京
都市右京区西院春栄町36番13号 Kyoto (JP).

[続葉有]

(54) Title: ARTIFICIAL JOINT MADE FROM ZIRCONIA-ALUMINA COMPOSITE CERAMIC

(54) 発明の名称: ジルコニア-アルミナ複合セラミックス製人工関節



(57) Abstract: An artificial joint made from a zirconia-alumina composite ceramic which comprises a first bone member and a second bone member having one end which forms a joint portion by engaging slidingly with a part of the first bone member, wherein at least one of the first bone member and the second bone member is formed with a zirconia-alumina composite ceramic comprising a matrix phase comprised of zirconia particles and, dispersed therein, a second phase comprised of alumina particles, the zirconia particles containing ceria as a stabilizing agent in such an amount that the matrix phase is mainly composed of tetragonal zirconia, and the zirconia-alumina composite ceramic having an average particle diameter of 0.1 to 1 μ m, preferably 0.1 to 0.8 μ m, particularly preferably 0.1 to 0.65 μ m. The artificial joint can provide good motion of a joint with high reliability for a long period of time.

WO 02/11780 A1

[続葉有]



(74) 代理人: 西川恵清, 外(NISHIKAWA, Yoshikiyo et al.) 添付公開書類:
; 〒530-0001 大阪府大阪市北区梅田1-12-17 梅田第一 — 国際調査報告書
生命ビル5階 北斗特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR). 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

長期間にわたって高い信頼性で良好な関節運動を提供可能なジルコニア-アルミナ複合セラミックス製人工関節を提供する。この人工関節は、第1骨部材と、一端が第1骨部材の一部と摺動係合して関節部を形成する第2骨部材とでなる。第1および第2骨部材の少なくとも一方は、ジルコニア粒子でなるマトリックス相と、マトリックス相中に分散されるアルミナ粒子でなる第2相とでなるジルコニア-アルミナ複合セラミックで形成される。ジルコニア粒子は、主として正方晶ジルコニアで構成されるような量でセリアを安定化剤として含有する。また、この複合セラミックは、0.1~1 μ m、好ましくは0.1~0.8 μ m、特に好ましくは0.1~0.65 μ mの平均粒子径を有する。

明 細 書

ジルコニア－アルミナ複合セラミックス製人工関節

技術分野

- 5 本発明は、優れた耐摩耗性および高い機械的強度を有し、長期間にわたって高い信頼性で良好な関節運動および機能を提供するジルコニア－アルミナ複合セラミックス製の人工関節に関するものである。

背景技術

- 従来より、関節に損傷を受けたり、あるいは関節炎に罹った患者の関節運動および機能を修復するために人工関節が使用されている。例えば、人工股関節は、超高分子量ポリエチレン製の臼蓋カップと、コバルト－クロム合金製あるいはアルミナやジルコニアのようなセラミック製の骨部材とで構成される。骨部材は略球状の骨頭を有し、骨頭は臼蓋カップの内表面と摺動係合して人工股関節の関節運動を提供する。ポリエチレンと金属
- 15 材料若しくはセラミック材料の組み合わせが採用される場合は、ポリエチレンの摩耗量は金属あるいはセラミックの摩耗量よりも極めて多い。近年では、セラミック材料の使用、特にジルコニアの使用がポリエチレンの摩耗量を減らすのに有効であることが報告されている。

- 一方、人工関節が長期間にわたって使用される場合、微細な摩耗粉が人工関節から発生する。例えば、ポリエチレン等の摩耗粉が多量に発生する時には以下の深刻な問題がある。すなわち、ポリエチレン摩耗粉はサブミクロンから数ミクロンの粒径を有する微細粉であり、生体内に取付けられた人工関節周辺の骨の溶解現象を誘発するいわゆるオステオリシスの原因となる。さらに、ポリエチレンが摩耗することによって人工関節にルー
- 25 ズニングが生じる。結果として、術後約10～15年後に生体内の人工股

関節を新しいものと置換する必要がある。

従来の人工関節としては、例えば、米国特許 6, 241, 773 号にアルミナセラミックス製の生体部材が開示されている。このアルミナセラミックスは、純度 99.95% もしくはそれ以上のアルミナと 100 ppm もしくはそれ以下のカルシアあるいはマグネシアを含有している。このアルミナセラミックスは、優れた耐摩耗性と 600 MPa を超える 3 点曲げ強度を有する。しかしながら、アルミナセラミックスの機械的特性のばらつきは比較的大きいというのが通説である。したがって、長期間にわたって信頼性よく安定した関節運動を提供するという観点では依然として改善の余地がある。さらに、高い歩留まりで上記アルミナセラミックスを安定して供給することが難しいという問題もある。

一方、本発明者らは、日本公開特許公報 No. 11-228221 号において生体用ジルコニア系複合セラミックス焼結体について記載している。このセラミックス焼結体は、正方晶ジルコニアを安定化するための安定化剤としてセリアとチタニアを含有するジルコニア粒子の第 1 相と、アルミナ粒子の第 2 相とでなる。このセラミックス焼結体は多孔質構造であり、150 GPa の弾性率と一般のアパタイトとの比較において高い曲げ強度 (170 MPa) を有するが、長期間にわたる生体内での人工関節の使用において耐摩耗性の向上と滑らかな関節運動を提供するという観点からはさらなる検討の余地が残されている。

発明の開示

そこで、本発明の主たる目的は、ジルコニア-アルミナ複合セラミックス材料の組織を改良することにより、耐摩耗性を改善して摩耗粉の発生量を低減するとともに、低摩擦係数による滑らかな関節運動を達成可能な

ジルコニア-アルミナ複合セラミックス製人工関節を提供することを主たる目的とする。

すなわち、本発明の人工関節は、第1骨部材と、第1骨部材の一部と摺動係合して関節部を形成する第2骨部材とでなる。第1および第2骨部材の少なくとも一方は、ジルコニア-アルミナ複合セラミックスで形成される。このジルコニア-アルミナ複合セラミックスは、ジルコニア粒子からなるマトリックス相と、マトリックス相中に分散されるアルミナ粒子でなる第2相とを含む。マトリックス相のジルコニア粒子は、マトリックス相が主として正方晶ジルコニアで構成されるような量でセリアを安定化剤として含有する。本発明においては、ジルコニア-アルミナ複合セラミックスは、
0.1~1 μm 、より好ましくは0.1~0.8 μm 、特に好ましくは0.1~0.65 μm の平均粒径を有することを特徴とする。

上記した人工関節において、第1および第2骨部材の両方が複合セラミックス製であり、しかるに関節部は複合セラミックス同士の摺動接触により形成されることが好ましい。この場合は、長期間にわたる生体内での人工関節の使用において、摩耗粉の発生を低減してオステオリシス現象を防止するのに特に有効である。

上記した複合セラミックス中の第2相の含有量は、25~40容量%であることが好ましい。

また、上記した人工関節において、アルミナ粒子の一部はジルコニア粒子の内部に分散されることが好ましい。

本発明のさらなる特徴およびそれがもたらす効果は、添付図面を参照しながら以下に詳述する発明を実施するための最良の形態に基づいてより明確に理解されるだろう。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施例に基づくジルコニア－アルミナ複合セラミックス製人工関節の分解斜視図である。

図 2 は、ジルコニア－アルミナ複合セラミックスの組織を示す SEM 写真
5 である。

図 3 は、ジルコニア－アルミナ複合セラミックスの組織を示す SEM 写真
(高倍率)である。

発明を実施するための最良の形態

10 以下に、本発明のジルコニア－アルミナ複合セラミックス製人工関節
について詳細に説明する。

本発明の人工関節の一例を図 1 に示す。この人工関節は、球形状の骨
頭 2 0 (第 1 骨部材)と、一端が骨頭 2 下部に設けられた開口 2 1 に挿入さ
れ、骨頭を保持するためのステム 1 0 と、内表面が鏡面研磨面となる第 1
15 凹部 3 1 を有するインナーカップ 3 0 (第 2 骨部材)と、人体内部に人工関
節を固定する際に使用されるネジ 4 2 を外表面に有し、インナーカップ 3
0 を收容可能な第 2 凹部 4 1 を有するアウターカップ 4 0 とで構成される。
鏡面研磨面である骨頭外表面は、インナーカップ 3 0 の第 1 凹部 3 1 に摺
動係合して関節部が形成される。図 1 中、番号 1 2 および 4 3 は、それぞ
20 れステム 1 0 およびアウターカップ 4 0 の外表面に設けられたポーラス部
を示す。ポーラス部は、アンカー効果により人工関節と骨との間の付着性
を改善する。

上記した骨頭 2 0 のような第 1 骨部材と、上記インナーカップ 3 0 の
ような第 2 骨部材の少なくとも一方は、ジルコニア粒子からなるマトリッ
25 クス相およびマトリックス相中に分散されるアルミナ粒子でなる第 2 相と

でなるジルコニア－アルミナ複合セラミックで形成される。

本発明の複合セラミック中におけるマトリックス相の含有量は、50容量%以上である。マトリックス相を構成するジルコニア粒子は、主として正方晶ジルコニアで構成される。具体的には、マトリックス相中の正方晶ジルコニアの量が90容量%以上、より好ましくは95容量%以上である。この条件が満足される場合は、正方晶から単斜晶への応力誘起相変態に基づく複合セラミックの高強度化を図ることができる。

主として正方晶ジルコニアで構成されるマトリックス相を提供するため、ジルコニア粒子は安定化剤としてセリアを含有する。特に、上記した量の正方晶ジルコニアを得るには、セリア含有量を、ジルコニア全量に関して、8～12モル%、より好ましくは10～12モル%とすることが好ましい。8モル%未満であると、準安定相である正方晶が十分な量で得られず、正方晶に対する単斜晶の割合が増加する結果、応力誘起相変態による機械的強度の改善効果が低下する恐れがある。一方、12モル%を越え
15 えると、高温安定相である立方晶が出現し始め、正方晶に対する立方晶の割合が増加するため、単斜晶の場合と同様に応力誘起相変態の効果が低下する恐れがある。

尚、必要に応じて、マトリックス相は、チタニア、カルシアおよびマグネシアからなるグループから選択される少なくとも一種をさらに含有し
20 ても良い。

チタニアは正方晶ジルコニアの安定化剤として作用するので、応力誘起相変態が生じる臨界応力値を上昇させて複合セラミックのさらなる高強度化を図るのに有効である。また、チタニアはジルコニア粒子の粒成長を促進させる効果を有するので、後述するように、ジルコニア粒子内に多
25 くのアルミナ粒子を分散させることができ、複合セラミックのさらなる高

強度化を図る上で有効である。上記した効果を得るには、例えば、チタニア含有量を、ジルコニア全量に関して、0.02～4モル%、特に0.05から1モル%とすることが好ましい。チタニア含有量が0.02モル%以下では、十分なジルコニア粒成長効果が得られない恐れがある。一方、
5 4モル%を超えると、ジルコニア粒子の異常粒成長が起こりやすくなって、複合セラミックスの機械的強度および耐摩耗性が低下し、長期間にわたって安定した関節運動を生体内で提供できない恐れがある。したがって、特にチタニア含有量の上限には注意が必要である。

マグネシア及びカルシアは、正方晶ジルコニアの安定化剤として作用
10 し、複合セラミックスの高強度・高靱性に寄与すると共に、マトリックス相のジルコニア粒子と第2相のアルミナ粒子との粒界整合性を改善し、複合セラミックスの粒界強度を高める効果がある。上記した効果を得るためには、例えば、マグネシア及びカルシアの少なくとも一方を、0.005～0.1モル%、特に0.05～0.1モル%とすることが好ましい。含
15 有量が0.005モル%以下では、安定化剤としての効果が十分得られない恐れがある。一方、0.1モル%を超えると、正方晶ジルコニアの安定化を阻害する恐れがある。特に、マグネシアを使用する場合は、第3相としてマグネシウムを含む複合酸化物でなる針状結晶が出現し、それが異常成長して強度低下を招く恐れがある。したがって、マグネシア添加量の上
20 限管理には特に注意が必要である。

第2相のアルミナ粒子は、マトリックス相を構成するジルコニア粒子の粒界および／あるいは粒内に分散される。特に、アルミナ粒子がジルコニア粒子内に存在する時は、ジルコニア粒子を強化して複合セラミックスの強度上昇に寄与する。この効果は、複合セラミックス中の全アルミナ粒
25 子に対するジルコニア粒子内にあるアルミナ粒子の割合が2数量%もしくは

はそれ以上である時に十分に発揮される。

複合セラミックス中の第2相の含有量は、0.5容量%もしくはそれ
以上で50容量%以下、特に25~40容量%とすることが好ましい。ア
ルミナの含有量が0.5容量%未満の場合は、複合セラミックスの耐摩耗
5 性の向上、およびジルコニア粒子の高強度化において十分な効果が得られ
ない恐れがある。一方、40容量%を越えると、アルミナ粒子同士が焼結
される傾向があり、結果として複合セラミックスの強度のばらつきが大き
くなる恐れがある。さらに、50容量%を越えると、複合セラミックスの
マトリックス相がアルミナ粒子で構成され、靱性が著しく低下して信頼性
10 の高い本発明の人工関節を提供することができなくなる。

ジルコニア粒子でなるマトリックス相とアルミナ粒子でなる第2相
を必須構成要素とする本発明の複合セラミックスを人工関節に応用するに
は、上記した組成以外にも極めて重要なファクターがあることが本発明者
らによって見出された。すなわち、図2および図3に示すように、本発明
15 のジルコニア-アルミナ複合セラミックは、極めて微細なジルコニアおよ
びアルミナの結晶粒が均一に分散してなる組織を有する。具体的には、人
工関節用ジルコニア-アルミナ複合セラミックの平均粒子径が、0.1~
1 μm の範囲内にあることが必須であり、より好ましくは0.1~0.8
 μm の範囲内、特に好ましくは0.1~0.65 μm の範囲内である。人
20 工関節の関節部において第1骨部材が第2骨部材に摺動係合させる場合は、
その滑らかな関節運動および機能を得るために上記した複合セラミックス
の摺動面を超鏡面(例えば、表面粗さ0.005 μmRa 以下)に研磨加工
する必要がある。平均粒径が1 μm を超えると粒界でのジルコニア粒子や
アルミナ粒子の脱落が発生しやすくなり超鏡面を得ることが困難になると
25 とともに、長期間にわたっての生体内における人工関節の使用中に粒子の脱

落等が発生し、耐摩耗性が急激に低下する現象が発生する。平均粒径を 0.8 μm 以下とした場合には、超鏡面研磨した人工関節の摺動面において粒子の脱落は顕著に減少し、複合セラミックスの機械的特性が安定して人工関節用材料としての高い信頼性を獲得することができる。尚、平均粒径が 0.1 μm 未満の場合は、複合セラミックスを十分に緻密化することが困難となるとともに、製造工程における原料粉末の取扱性が著しく困難となる。

次に、本発明にかかるジルコニア-アルミナ複合セラミックス製人工関節の製造方法の一例について説明する。まず、出発原料として、上記した配合量となるようにジルコニア粒子及びアルミナ粒子の混合粉末を作成する。必要に応じて、上記した配合量でチタニア、カルシアおよび/あるいはマグネシアを添加する。尚、出発原料の製造履歴や混合粉碎条件に特に限定はないが、適切な条件で混合粉末を焼結した時に、得られた焼結体が上記した平均粒径を有するように混合粉末の平均粒子径を制御する必要がある。次いで、この混合粉末を一軸加圧成形および/あるいは静水圧加圧成形等により成形して所定の形状の圧粉体を得た後、圧粉体を大気圧下で 1400℃もしくはそれ以上、1600℃以下の温度で常圧焼結する。1400℃もしくはそれ以上としたのは、これ以下の温度では緻密な焼結体を得るのに非常に長時間の焼結時間を必要とするか、最終的に密度の高い焼結体を得られない恐れがあるからである。また、1600℃もしくはそれ以上においては、粒成長が起こりやすく 1 μm 以下に平均粒径の維持しながら焼結プロセスを制御することが困難になる。特に、局所的にジルコニア粒子の異常粒成長が出現する傾向がある。このようにして得られた焼結体を、所定形状に加工すると共に、人工関節の関節部を形成する摺動面を鏡面研磨する。このようにして本発明の人工関節を得ることができる。

ところで、複合セラミックの平均粒子径を $0.1 \sim 0.65 \mu\text{m}$ の範囲内とするためには、原料粉末の調整と焼結温度の制御が特に重要である。すなわち、混合粉末に含まれるジルコニア粒子の比表面積は $10 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であり、アルミナ粒子の平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。

- 5 混合粉末の成型性をも加味すれば、比表面積が約 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ のジルコニア粒子と、平均粒径が約 $0.2 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子とでなる混合粉末の使用が推奨される。一方、焼結温度に関しては、 1500°C 以上 1600°C 以下であっても平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の複合セラミックを得ることができるが、より微細な $0.1 \sim 0.65 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する複合セラミック
- 10 を製造するにあたっては焼結温度を 1400°C 以上、 1500°C もしくはそれ以下の範囲内とする。このような原料粉末の調整と焼結温度の制御との組み合わせによれば、超微細な組織を有する複合セラミックを安定して供給することができる。

- 本発明の人工関節は、第1骨部材と第2骨部材の少なくとも一方を上
- 15 記した複合セラミックスで作成すれば良い。例えば、第1骨部材と第2骨部材の一方を本発明の複合セラミックスで作成する場合は、他方を超高分子量ポリエチレンやアルミナを主成分とする酸化物セラミックで形成することができる。ポリエチレンと複合セラミックスの組み合わせを採用する場合は、人工関節の関節部は複合セラミックとポリエチレンとの摺動接触
- 20 により形成される。同様に、酸化物セラミックと複合セラミックスの組み合わせを採用する場合は、人工関節の関節部は複合セラミックと酸化物セラミックとの摺動接触により形成される。

- 尚、第1骨部材と第2骨部材の両方を本発明の複合セラミックスで作成する場合は、生体内での人工関節の長期間の使用において関節部で発生
- 25 する摩耗量がポリエチレンを使用した場合に比べて非常に少なく、オステ

オリシスの問題を回避できるとともに、複合セラミックスが高強度・高靱性であるのでアルミナを主成分とする酸化物セラミックを使用する場合に比べて高い信頼性が得られるという長所がある。したがって、第1骨部材と第2骨部材の両方が本発明の複合セラミックスで形成された人工関節は、
5 人工股関節以外にも、生体内でより過酷な摺動条件下で使用されると予想される人工膝関節、人工肩関節、あるいは人工肘関節への適用も期待されている。また、本発明にかかるジルコニア-アルミナ複合セラミックス製人工関節は、優れた機械的強度および耐摩耗性を有し、耐用寿命が非常に長いので、手術後10～15年で行われてきた従来の人工関節の再置換手術を回避することも可能である。
10

実施例

(実施例1および比較例1～3)

ジルコニア全量に関して、セリアを10モル%、チタニアを0.05モル%、カルシアを0.05モル%含む正方晶ジルコニア粉末(正方晶ジルコニアの割合:98容量%)にジルコニア-アルミナ複合セラミック全体
15 に対して30容量%のアルミナ粉末を混合して混合粉末を得た。この混合粉末を一軸加圧成形および静水圧加圧成形により成形して所定形状の圧粉体を得た後、この圧粉体を大気中、1400℃、5時間の条件下で常圧焼結した。これにより、平均粒径が0.22 μ mである実施例1のジルコニア-アルミナ複合セラミックを得た。この複合セラミックスの耐摩耗性および摩擦係数を評価するために潤滑液として蒸留水を用いたピンオンディスク試験を行った。尚、比較例としては、平均粒径1.43 μ mのアルミナ焼結体を比較例1とし、ジルコニア全量に関してイットリアを安定化剤として3モル%含む平均粒径0.19 μ mの正方晶ジルコニア焼結体を比
20 較例2、実施例1と同じ組成の混合粉末を1530℃、5時間の条件下で
25

常圧焼結して得た平均粒径 $1.38\mu\text{m}$ のジルコニア-アルミナ複合セラミックスを比較例3とした。平均粒径は、得られた焼結体の研磨面を熱処理した後、走査型電子顕微鏡により、ジルコニアおよびアルミナを区別しないでインターセプト法により求めた。

- 5 次に、ピンオンディスク試験の試験片形状について説明する。ピンは、直径 5mm 、長さ 15mm の円柱の先端に頂角 30° の円錐状コーンを設け、その先端に直径 1.5mm の鏡面平滑部を設け摺動面を形成した。この摺動面の表面粗さは、 $0.005\mu\text{mRa}$ 以下になるように鏡面研磨してある。一方、ディスクは直径 50mm 、厚さ 8mm であり、ピンとの摺動面は表面粗さが、 $0.005\mu\text{mRa}$ 以下になるように鏡面研磨してある。ピンおよびディスクは同じ種類のセラミックス材料で形成されている。例えば、実施例1においては、本発明の複合セラミックス製のピンと複合セラミックス製のディスクとを用いてピンオンディスク試験が実施される。
- 10

- ピンオンディスク試験は、ピンをディスク中心から 22mm の距離の円周上に配置し、表1に示すように、異なるディスク回転速度(60mm/sec 、 120mm/sec)およびピンへの付加荷重(20N 、 40N 、 60N 、 80N 、 120N)の条件下で行った。摺動距離は一定(25km)である。ピンの先端径が 1.5mm であるので、ピン先端にかかる初期の摩擦圧力は、それぞれ 11MPa (20N) 22MPa (40N)、 33MPa (60N)、 44MPa (80N)、 66MPa (120N)である。尚、試験はそれぞれの条件で3回実施し、3回の試験結果の平均値をデータとして採用した。得られた試験結果を表1に示す。
- 15
- 20

表 1

	回転速度 (mm/sec)	付加荷重 (N)	比摩耗量 (mm ³ /Nm)x10 ⁻⁷	摩擦係数
実施例 1	60	20	0.0584	0.34
	60	40	0.0155	0.37
	60	60	0.0584	0.29
	60	80	0.0965	0.22
	120	60	0.0986	0.38
比較例 1	60	20	1.88	0.30
	60	40	1.35	0.38
	60	60	1.05	0.37
	60	80	0.824	0.36
	120	60	1.92	0.45
比較例 2	60	20	0.0997	0.27
	60	40	0.0419	0.28
	60	60	0.126	0.35
	60	80	230	0.42
	120	60	480	0.49
比較例 3	60	80	74.7	0.39
	60	120	177	0.41

比摩耗量(Wf)は、最小目盛り 0.01mg の質量計を使用してピンの質量減少を測定し、下記に示す式により算出した。

$$Wf = (W1 - W2) / P \cdot L \cdot \rho$$

5 ここに、

Wf: 比摩耗量(mm³/Nm)

W1: 試験前のピンの乾燥質量 (g)

W2: 試験後のピンの乾燥質量 (g)

P: 付加荷重(N)

10 L: 摺動距離(m)

ρ : 試験片の密度(g/mm³)

尚、ピンの乾燥質量は、ピンを蒸留水で10分、続いてエタノール中で10分超音波洗浄し、その後、デシケータ中に5日間保持して十分に乾燥さ

せた後に測定した。また、各試験片の密度は、水中アルキメデス法により測定した値、 $5.56 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ (実施例1、比較例3)、 $6.02 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ (比較例1)、 $3.93 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3$ (比較例2)を用いた。

5 さらに、摩擦係数(C f)を次式により算出した。

$$C f = F / T$$

ここに、

F : 摩擦力(g)

(ピンを保持する張りに加わる荷重をストレスゲージで測定した値)

10 T : 総荷重(g)

(ピンを保持する張りと荷重分を足した総荷重)

上記表1の結果からわかるように、実施例1では、本試験のすべての付加荷重範囲および回転速度範囲において 1×10^{-8} 以下の極めて低い比摩耗量を得た。また、摩擦係数も低く、実施例1の複合セラミック同士
15 を摺動させる場合、極めて滑らかな摺動係合を得ることができる。一方、比較例1では、本試験の付加荷重範囲および回転速度範囲で $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-8}$ の比較的良好な比摩耗量を示したが、実施例1との比較では比摩耗量が多いことがわかる。また、比較例2では、回転速度60 mm/sec
20 の条件下、付加荷重が60 Nまでは実施例1と同程度の極めて低い比摩耗量を示したが、付加荷重が80 Nの場合は 1×10^{-5} オーダーの大きな摩耗が突発的に発生した。また、付加荷重が60 Nの条件下でも、回転速度を120 mm/secにすると、同様に大きな摩耗が発生した。比較例2において大きな摩耗が起こった試験条件下では、潤滑液である蒸留水の温度が上昇し、水の蒸発量が多いことが観察されており、摺動摩耗によってかなり
25 の摩擦熱が摺動面で発生していたと予想される。また、ラマン分光分析

により正方晶から単斜晶への結晶変態も確認されており、イットリア安定化ジルコニア特有の低温劣化に基づく熱的相転移が起こったと考えられる。これらの結果は、過酷な摺動条件下での関節運動が予想される人工膝関節や人工肩関節などの用途においては、イットリアを安定化剤として使用している比較例 2 の複合セラミックスはその信頼性が乏しく、推奨できないことを示唆している。

また、比較例 3 は、平均粒径は異なるが実施例 1 と同じ材料組成を有するジルコニア-アルミナ複合セラミックである。付加荷重の小さい試験条件下では実施例 1 の耐摩耗性とほとんど大差ないが、荷重が 80 N 以上になると比較例 2 の場合と同様に突発的に大きな摩耗が発生する現象が観察された。この大幅な摩耗量の増大は、比較例 3 の複合セラミックが 1 μ m を超える平均粒径(= 1.38 μ m)を有していたため、ジルコニア粒子とアルミナ粒子と間の界面強度が低下し、摩擦により粒子が脱落しやすくなったと考えられる。このように、実施例 1 と比較例 3 の試験結果の比較から、本発明のジルコニア-アルミナ複合セラミックにおいて、その耐摩耗性に及ぼす平均粒径の影響が如何に大きいかを理解することができる。

(実施例 2 ～ 5 および比較例 4)

ジルコニア全量に関して、セリアを 10 モル%、チタニアを 0.05 モル%含む正方晶ジルコニア粉末(正方晶ジルコニアの割合：98 容量%)にジルコニア-アルミナ複合セラミック全体に対して 35 容量%のアルミナ粉末を混合して混合粉末を得た。この混合粉末を一軸加圧成形および静水圧加圧成形により成形して所定形状の圧粉体を得た後、この圧粉体を大気中、表 2 に示す種々の焼結温度(1400℃～1600℃)、保持時間 5 時間の条件下で常圧焼結して実施例 2 ～ 5 および比較例 4 のジルコニア-アルミナ複合セラミックを得た。比較例 4 においては、焼結温度を 160

0℃とした結果、得られた複合セラミックスの平均粒径が $1.65\mu\text{m}$ となったため本発明の複合セラミックスには該当しない。尚、平均粒径は、得られた焼結体の研磨面を熱処理した後、走査型電子顕微鏡により、ジルコニアおよびアルミナを区別しないでインターセプト法により求めた。

- 5 得られた複合セラミックスに対しては、実施例1と同じ方法でピンオンディスク試験を実施し、比摩耗量と摩擦係数を算出した。尚、ディスク回転数は 60mm/sec であり、付加荷重は 60N 一定である。得られた結果を、複合セラミックの平均粒径とともに表2に示す。

表2

	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	平均粒径 (μm)	比摩耗量 (mm^3/Nm) $\times 10^{-7}$	摩擦係数
実施例2	1400	0.20	0.0320	0.30
実施例3	1450	0.35	0.0525	0.33
実施例4	1500	0.65	0.0789	0.31
実施例5	1550	0.98	1.53	0.38
比較例4	1600	1.65	35.6	0.39

10

- 表2の結果から明らかなように、複合セラミックの比摩耗量は、平均粒径に大きく依存している。実施例2～4においては、 1×10^{-8} 以下の極めて低い比摩耗量を得たが、平均粒径が $1\mu\text{m}$ に近い実施例5では、 1.53×10^{-7} まで比摩耗量が増大した。そして、平均粒径が $1.65\mu\text{m}$ の比較例4においては、実施例5の約20倍の比摩耗量となり、急激に比摩耗量が増大した。この比較例4の摩耗量は、従来の人工関節で利用されているポリエチレンとセラミックスとの組み合わせの場合の摩耗量にほぼ匹敵する値である。このような $1\mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する複合セラミックにおける耐摩耗性の劣化は、ジルコニア粒子とアルミナ粒子との間の界面構造の強度が低下し、粒子の脱落量が顕著に増加したためと考えられる。
- 15
- 20

産業上の利用の可能性

- 上記したように、本発明の人工関節は、人工関節を構成する第1骨部材と第2骨部材の少なくとも一方が、セリアを安定化剤として含み且つ結晶形態が主に正方晶ジルコニアであるジルコニア粒子からなる第1相と、
- 5 アルミナ粒子からなる第2相とが分散してなるジルコニア－アルミナ複合セラミックであって、その平均粒子径が0.1～1 μm 、より好ましくは0.1～0.8 μm であるものによって形成されるので、高強度、高韌性に加えて高い耐摩耗性を具備する。したがって、術後10～15年で行われてきた従来の人工関節の交換手術を回避することができるほどに耐用寿命の長い優れた人工関節を提供することができる。特に、本発明の人工関節は従来の人工関節材料に比べより過酷な条件下でも良好な耐摩耗性を維持できるので、人工膝関節や人工肩関節等への応用も期待されている。
- 10

請求の範囲

1. 第1骨部材と、第1骨部材の一部と摺動係合して関節部を形成する第2骨部材とでなる人工関節であって、前記第1および第2骨部材の少なくとも一方は：
ジルコニア粒子からなるマトリックス相、前記ジルコニア粒子は、前記マトリックス相が主として正方晶ジルコニアで構成されるような量でセリアを安定化剤として含有する；および
前記マトリックス相中に分散されるアルミナ粒子でなる第2相；
10 とを含むジルコニア-アルミナ複合セラミックで形成され、前記複合セラミックは0.1～1 μm の平均粒子径を有する。
2. 請求項1に記載の人工関節において、上記第1および第2骨部材の一方が上記複合セラミック製であり、他方がポリエチレン製であり、しかるに上記関節部は複合セラミックとポリエチレンとの摺動接触により形成される。
- 20 3. 請求項1に記載の人工関節において、上記第1および第2骨部材の両方が上記複合セラミック製であり、しかるに上記関節部は複合セラミック同士の摺動接触により形成される。
- 25 4. 請求項1に記載の人工関節において、上記第1および第2骨部材の一方が上記複合セラミック製であり、他方がアルミナを主成分とする酸化物

セラミック製であり、しかるに上記関節部は複合セラミックと前記酸化物セラミックとの摺動接触により形成される。

5 5. 請求項1に記載の人工関節において、上記複合セラミックは0.1～0.8 μm の平均粒子径を有する。

10 6. 請求項1に記載の人工関節において、上記アルミナ粒子の一部は上記ジルコニア粒子の内部に分散される。

7. 請求項1に記載の人工関節において、上記複合セラミック中の第2相の含有量は、25～40容量%である。

15

8. 請求項1に記載の人工関節において、上記マトリックス相は、チタニア、カルシアおよびマグネシアからなるグループから選択される少なくとも一種をさらに含有する。

20

9. 請求項1に記載の人工関節において、上記複合セラミックは0.1～0.65 μm の平均粒子径を有する。

1/2

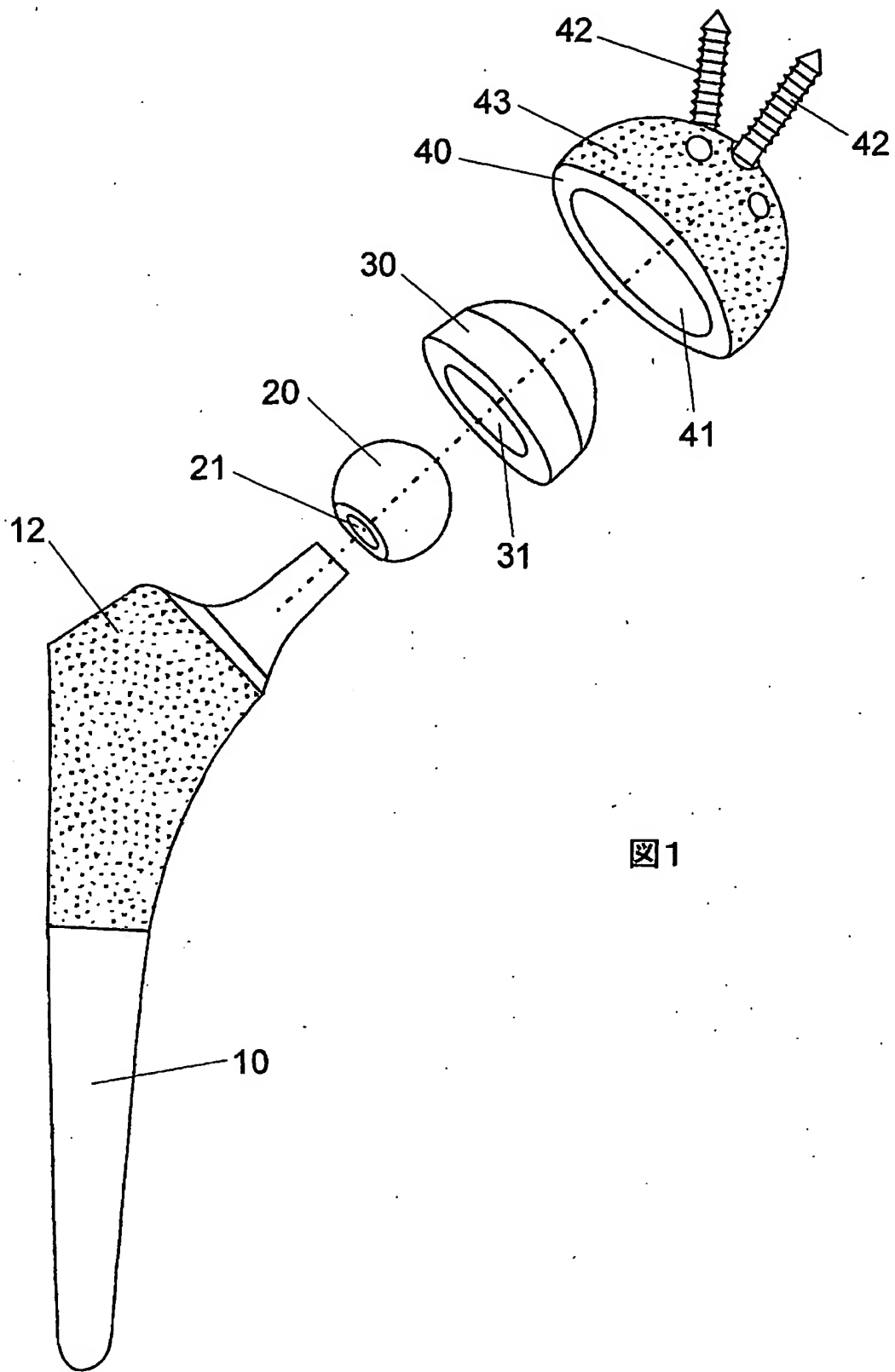


図1

2/2

図2

5 μ m

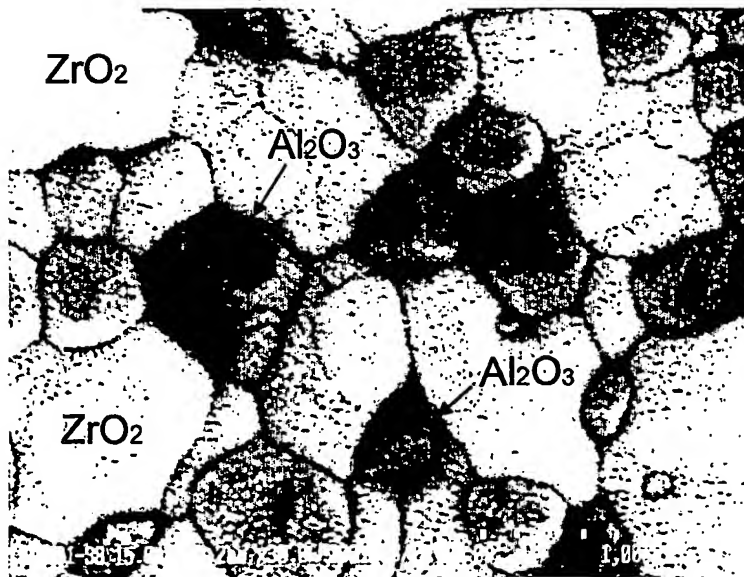
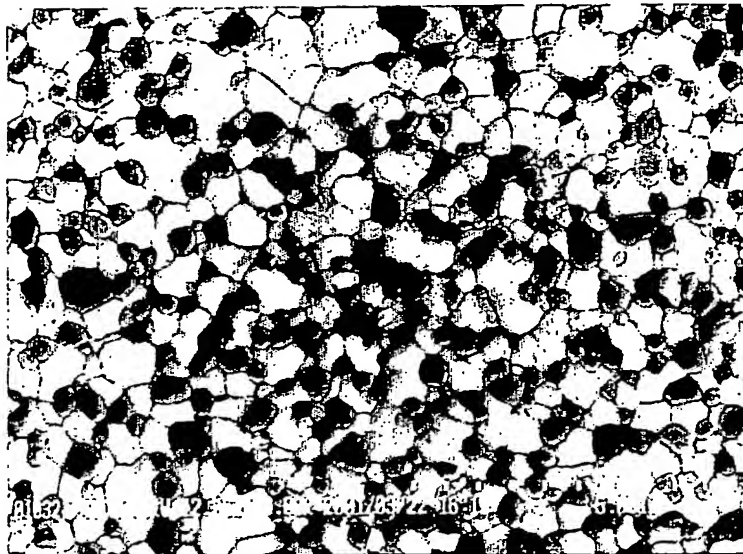


図3

1 μ m

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A61L27/10, A61F2/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61L27/10, A61F2/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-228221 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 11-56884 A (Kyocera Corporation), 02 March, 1999 (02.03.99), Full text (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 November, 2001 (06.11.01)

Date of mailing of the international search report
20 November, 2001 (20.11.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ A61L27/10, A61F2/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ A61L27/10, A61F2/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-228221 A (松下電工株式会社) 24. 8月. 1999 (24. 08. 99) 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 11-56884 A (京セラ株式会社) 2. 3月. 1999 (02. 03. 99) 全文 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 11. 01

国際調査報告の発送日

20.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

八原 由美子



4C

9261

電話番号 03-3581-1101 内線 3451